

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年12月29日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/112955 A1

(51) 国際特許分類: B01J 20/20, C01B 31/02, B82B 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007848

(22) 国際出願日: 2004年5月31日 (31.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-174016 2003年6月18日 (18.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒467-0032 愛知県名古屋市瑞穂区彌富町紅葉園7-404 Aichi (JP). 村田 克之 (MURATA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒275-0014 千葉県習志野市鷺沼1-5-1 1-303 Chiba (JP). 金子 克美 (KANEKO, Katsumi) [JP/JP]; 〒299-0117 千葉県市原市青葉台6-25-1 Chiba (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城県つくば市東光台2-8-3 Ibaraki (JP).

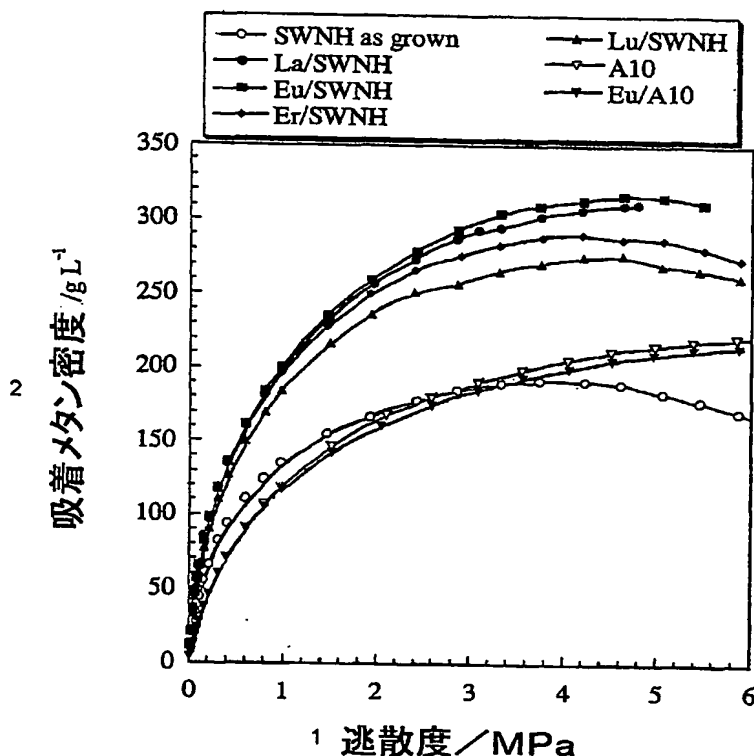
(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山6丁目11番1号 スリーエフ南青山ビルディング7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: SINGLE WALLED CARBON NANOHORN ADSORPTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法



(57) Abstract: A single walled carbon nanohorn adsorptive material which comprises a single walled carbon nanohorn and a lanthanide metal supported thereon, and has the adsorptivity for methane. The single walled carbon nanohorn adsorptive material can adsorb much methane and is effective as a methane adsorbing material.

(57) 要約: 単層カーボンナノホーンにランタニド金属が担持されており、メタン吸着性を有する単層カーボンナノホーン吸着材とすることにより、メタンの吸着量が多く、メタン吸着材として有効な単層カーボンナノホーン吸着材を提供する。

1..RELIEF PRESSURE /MPa

2...DENSITY OF ADSORBED METHANE/gL⁻¹



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法

技術分野

この出願の発明は、単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、メタンの吸着量が多く、メタン吸着材として有効な単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法に関するものである。

背景技術

単層カーボンナノホーンは管状の単層カーボンナノチューブの先端部が角（ホーン）状に尖った円錐形状を有し、カーボンナノチューブと同様に主にグラファイト構造の炭素原子面から構成されている。この単層カーボンナノホーンは、一般に、多数の単層カーボンナノホーンが角状の先端部を外にして直径80～100 nm程度の球状に集合した、いわゆるダリヤ状カーボンナノホーン集合体として製造され、そのカーボンナノホーン集合体は、表面積が非常に大きく、高純度での大量合成が容易であることなどから、軽量で低コストな吸着材料等としての利用が期待されている（特許文献1（特開2002-159851）および特許文献2（特開2002-326032））。

一方で、近年エネルギー問題や環境問題を解決するため、天然ガスの原料であるメタンが、石炭や石油などの燃料の代替として期待されており、種々のメタンの貯蔵方法が提案されており、たとえば、活性炭や活性炭素繊維や高比表面積活性炭素などの種々の炭素系吸着材や金属錯体などがメタン吸着材として期待されている。

メタン吸着用の炭素系吸着材として、単層カーボンナノホーン（SWNH:single walled carbon nanohorn）は前述のような特徴を有しており、SWNHは他の炭素材料と比較して高密度でメタンを吸着させることができ、優れたメタン吸着材として期待できるが、現在では実用化の目標（アメリカエネルギー省：35気

圧、150 v/v)をやや下回る、または同程度の性能を有するに留まっている。なお図6に示すように、SWNHを加熱することで(図6の□(693Kに加熱))加熱していないSWNH(図6中の○(303K))に比べてメタンの吸着量を増加させることは可能であるが、その場合においても図6の△(A20:活性炭素繊維(303K))や▽(AX21:高比表面積活性炭素(303K))と比べるとメタン吸着量は多いが、◇(A5:活性炭素繊維(303K))とはメタン吸着量の顕著な違いは見られず、さらなるメタン吸着量の向上が求められていた。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、メタンの吸着量が多く、メタンの貯蔵を可能とする新しいメタン吸着材として有用な、単層カーボンナノホーン吸着材を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、単層カーボンナノホーンにランタニド金属が担持されており、メタン吸着性を有することを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材を提供する。

第2には、この出願の発明は、単層カーボンナノホーン1g当たり0.01mmol以上5mmol以下の担持量で、ランタニド金属が単層カーボンナノホーンに担持されていることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材を提供する。

第3には、第1または2の発明において、ランタニド金属が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、GdおよびTbのうちのいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材を提供する。

第4には、単層カーボンナノホーンをエタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、さらに超音波処理を行った後、蒸発乾固させることでランタニド金属を単層カーボンナノホーンに担持させることを特徴とする単層カーボ

ンナノホーン吸着材の製造方法を提供する。

第5には、第4の発明において、単層カーボンナノホーンを、エタノールに懸濁させる前に加熱して酸素気流下で酸化させることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、この出願の発明の単層カーボンナノホーン吸着材のランタニド金属の原子番号によるメタン吸着密度の違いを示すグラフである。

図2は、この出願の発明の単層カーボンナノホーン吸着材、通常の単層カーボンナノホーンおよび活性炭素繊維の吸着メタン密度を測定した結果を示すグラフである。

図3は、この出願の発明の単層カーボンナノホーン吸着材、通常の単層カーボンナノホーンおよび活性炭素繊維、その他の炭素材料の吸着メタン密度を測定した結果を示す棒グラフである。

図4は、この発明の実施例におけるSWNHとEu/SWNH-oxの吸着メタン密度を示したグラフである。

図5は、この発明の実施例におけるSWNHペレットとEu/SWNH-oxペレットのメタンの吸着量を示したグラフである。

図6は、従来のSWNH（加熱・非加熱）、活性炭素繊維、活性炭素のメタンの吸着量を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明の単層カーボンナノホーン吸着材は、単層カーボンナノホーンにランタニド金属が担持されており、メタン吸着性を有することを大きな特徴としている。このような単層カーボンナノホーン吸着材は、メタンの吸着量を通常の単層カーボンナノホーンと比較して大幅に増加させることができ、とくに、単層カーボンナノホーン1g当たり0.01mmol以上5mmol

以下の担持量とするのが好ましく、このような担持量で単層カーボンナノホーンにランタニド金属を担持させることで、その単層カーボンナノホーン吸着材のメタン吸着量をさらに向上させることが可能となる。

このとき、他のランタニド金属を用いることももちろん可能であるが、とくに、ランタニド金属としてLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、GdおよびTbのうちのいずれかを好適に選択することができ、これらのランタニド金属が担持された単層カーボンナノホーン吸着材は図1に示すようにメタンをとくに高効率で吸着させることができ、メタン吸着材として極めて有用なものとすることができる。なお図1の横軸はランタニド金属の原子番号を示しており、縦軸はランタニド金属を担持した単層カーボンナノホーン吸着材のメタン吸着密度を示している。

なお、ランタニド金属が担持された単層カーボンナノホーン吸着材に吸着させたメタンは、減圧するだけで簡単かつ速やかに単層カーボンナノホーン吸着材から離脱させることができる。

またこの出願の発明の単層カーボンナノホーン吸着材は、単層カーボンナノホーンをエタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、超音波処理を行った後、蒸発乾固させることでランタニド金属を単層カーボンナノホーンに担持させる方法により好適に製造することができ、さらに、単層カーボンナノホーンをエタノールに懸濁させる前に加熱して酸素気流下で酸化させることで、単層カーボンナノホーンの細孔容量を増大させることができることから、加熱・酸化させてランタニド金属を担持させた単層カーボンナノホーンは、吸着メタン密度は加熱・酸化させずにランタニド金属を担持させた単層カーボンナノホーンに比べて小さくなるが、全体としてのメタンの吸着量については増大させることが可能となる。

そして、この出願の発明における単層カーボンナノホーン（SWNH）は、通常、集合体として生成されることから、ランタニド金属はこの集合組織体の単層カーボンナノホーンに担持されていてもよいし、各々単一のカーボンナノホーンに担持されてい

もよい。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

実施例

<実施例 1>

固体状炭素単体物質に対し、不活性ガス雰囲気中で、レーザー光を照射して炭素レーザー蒸発させる、いわゆるレーザーアブレーション法で調製された単層カーボンナノホーン (SWNH) をエタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、5 分間ソニケーション (超音波処理) を行った後に、蒸発乾固させ、ランタニド金属が担持された単層カーボンナノホーン吸着材を得た。用いたランタニドは La、Eu、Er および Lu であり、担持量はそれぞれ SWNH 1 g 当たり 0.1 mmol であった。なお比較のため、上記と同様の方法で活性炭素繊維 A10 に同じ処理を施しランタニド金属を担持させた。なお、活性炭素繊維 A10 に担持させたランタニドは Eu であり、ランタニド金属の担持量は 1 g の A10 当たり、0.1 mmol であった。

77 K での窒素吸着測定にてそれぞれの炭素材料の細孔構造を確認したところ、表 1 に示すようにランタニド金属担持での細孔容量の変化はほとんど見られなかった。また、表面積もほとんど変化していなかった。

表 1

サンプル	表面積 (m^2g^{-1})	細孔容量 (mLg^{-1})
SWNH as grown	310	0.11
La/SWNH	370	0.107
Eu/SWNH	340	0.101
Er/SWNH	350	0.101
Lu/SWNH	350	0.108
A10	1010	0.46
Eu/A10	1050	0.46

次いで303 K、35気圧でそれぞれの炭素材料のメタン吸着測定を行ったところ、図2に示すように、ランタニド金属が担持された単層カーボンナノホーン（図2中、黒丸：La/SWNH、黒四角：Eu/SWNH、黒菱形：Er/SWNH、黒三角：Lu/SWNH）はランタニド金属が担持されていない単層カーボンナノホーン（図2中の白丸）に比べて吸着メタン密度が約1.5倍に増加した。とくに、EuおよびLaを担持した炭素カーボンナノホーンは、ErやLuを担持した炭素カーボンナノホーンよりもさらにメタンを高効率で吸着できたことがわかる。一方、A10（図2中の白逆三角）ではランタニド金属（Eu）担持させても吸着メタン密度の増加の効果は見られなかった（図2中の黒逆三角）。

また図3の棒グラフに、SWNH、SWNHを高温で酸化させたもの（図3中のSWNH-ox）、ランタニド金属を担持したSWNH（図3中のLa/SWNH、Eu/SWNH、Er/SWNH、Lu/SWNH）、ランタニド金属を担持させて高温で酸化させたもの（Eu/SWNH-ox）の吸着メタン密度の測定結果を示す。なお比較としてメタン吸着材としてA5（活性炭素繊維）、A10（活性炭素繊維）、A20（活性炭素繊維）、AX21（高比表面積活性炭）およびMCMC（活性化メソカーボンマイクロビーズ）の吸着メタン密度の測定も行った。

図 3 より、ランタニド金属を担持した S W N H に吸着した吸着メタン密度は他の炭素材料の吸着メタン密度に比べて大きいことが分かった。

<実施例 2>

次に、レーザアブレーション法で調製された単層カーボンナノホーン (S W N H) を酸素気流下 6 9 3 K で酸化させた後、エタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、5 分間ソニケーション (超音波処理) を行った後に、蒸発乾固させた。用いたランタニドは E u であり、担持量は S W N H 1 g 当たり 0. 1 m m o l である。比較のため、S W N H を酸素気流下 6 9 3 K で酸化させたものの吸着メタン密度も測定した。その結果を表 2 および図 4 に示す。

表 2

サンプル	表面積 (m^2g^{-1})	細孔容量 (mLg^{-1})
SWNH-ox	1010	0.47
Eu/SWNH-ox	780	0.33

この場合、表 2 に示すように E u 担持によって細孔容量は若干減少したが、図 4 より吸着メタンの密度は増大したことが分かる。

また、表 2 より明らかなように加熱・酸化させた S W N H の細孔容量は表 1 の加熱・酸化させていない S W N H の細孔容量に比べて大きくなっている。

<実施例 3>

レーザアブレーション法で調製された S W N H をエタノールに懸濁させ、所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、5 分間ソニケーション (超音波処理) した後に乾固蒸発させた。その後その試料をペレット形成器でペレット化した。用いたランタニドは E u であり、担持量は S W N H 1 g 当たり 0. 1 m m o l である。それらのメタンの吸着量を測定した結果を図 5 に示す。ま

た比較のため、レーザアブレーション法で調製されたSWNHをエタノールに懸濁させ、ペレット形成器でペレット化したサンプルを調製した。図5より、この場合にもEu担持されたSWNHペレットのメタン吸着量は通常のSWNHペレットの場合と比べて約1.5倍に増加したことが分かる。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、メタンの吸着量が多く、メタン吸着材として有効な単層カーボンナノホーン吸着材およびその製造方法が提供される。

請求の範囲

1. 単層カーボンナノホーンにランタニド金属が担持されており、メタン吸着性を有することを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材。
2. 単層カーボンナノホーン1 g当たり0.01 mmol以上5 mmol以下の担持量でランタニド金属が単層カーボンナノホーンに担持されていることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノホーン吸着材。
3. ランタニド金属が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、GdおよびTbのうちのいずれかであることを特徴とする請求項1または2記載の単層カーボンナノホーン吸着材。
4. 単層カーボンナノホーンをエタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、さらに超音波処理を行った後、蒸発乾固させることでランタニド金属を単層カーボンナノホーンに担持させることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材の製造方法。
5. 単層カーボンナノホーンを、エタノールに懸濁させる前に加熱して酸素気流下で酸化させることを特徴とする請求項4記載の単層カーボンナノホーン吸着材の製造方法。

[2004年9月30日(30.09.2004)国際事務局受理 : 出願当初の
請求の範囲1は補正された;新しい請求の範囲6が加えられた;
他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) 単層カーボンナノホーンにランタニド金属が担持されていることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材。
2. 単層カーボンナノホーン1g当たり0.01mm²以上5mm²以下の担持量でランタニド金属が単層カーボンナノホーンに担持されていることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノホーン吸着材。
3. ランタニド金属が、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、GdおよびTbのうちのいずれかであることを特徴とする請求項1または2記載の単層カーボンナノホーン吸着材。
4. 単層カーボンナノホーンをエタノールに懸濁させ、次いで所定量の硝酸ランタニドエタノール溶液を加え、さらに超音波処理を行った後、蒸発乾固させることでランタニド金属を単層カーボンナノホーンに担持させることを特徴とする単層カーボンナノホーン吸着材の製造方法。
5. 単層カーボンナノホーンを、エタノールに懸濁させる前に加熱して酸素気流下で酸化させることを特徴とする請求項4記載の単層カーボンナノホーン吸着材の製造方法。
6. (追加) メタン吸着性を有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ吸着材。

図 1

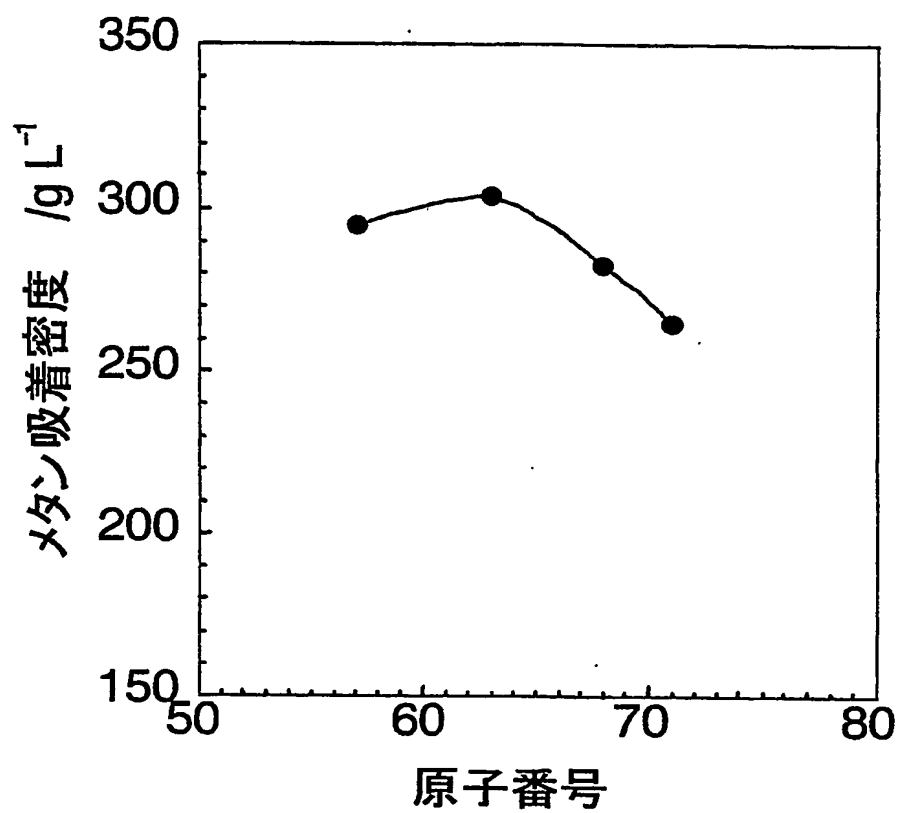


図 2

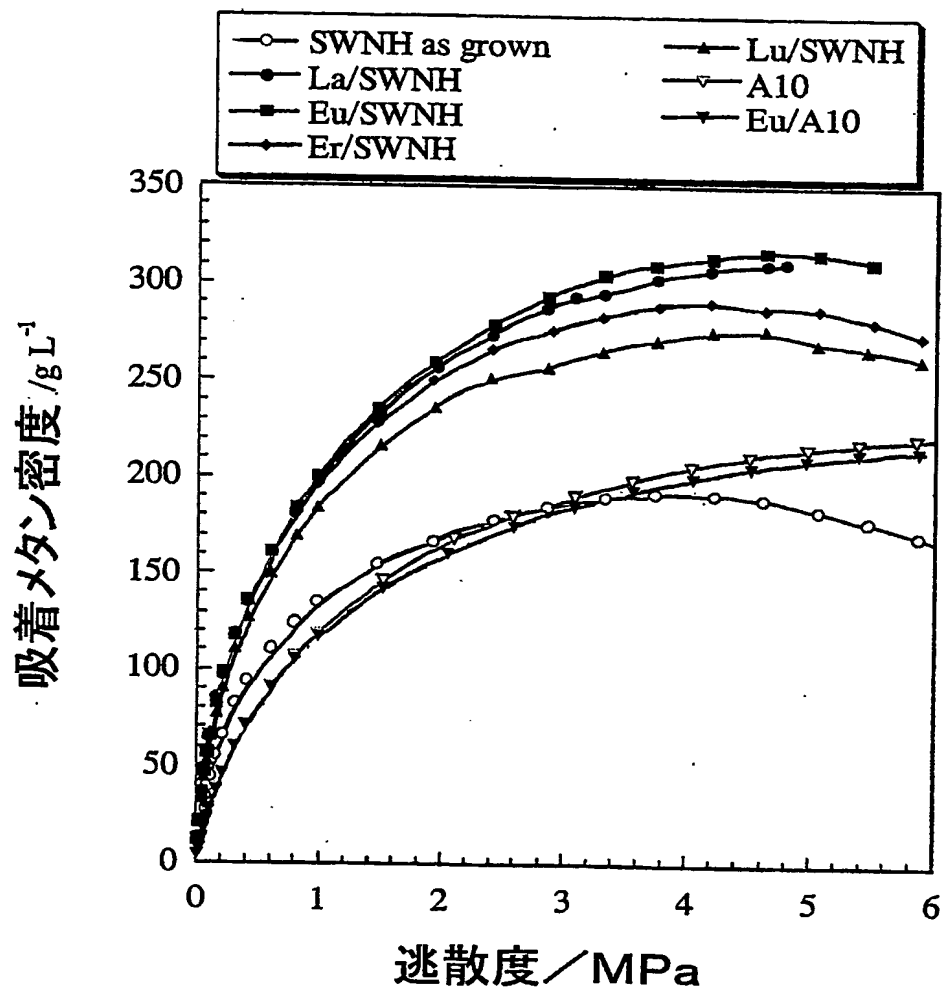


図 3

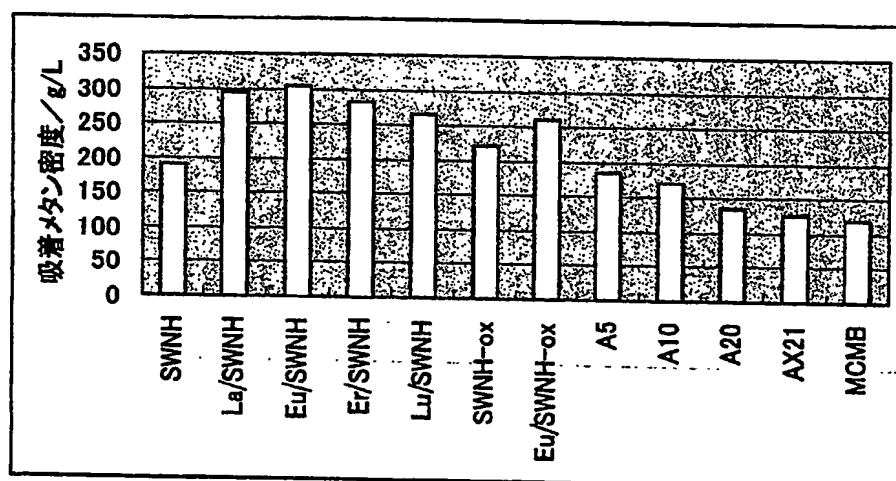


図 4

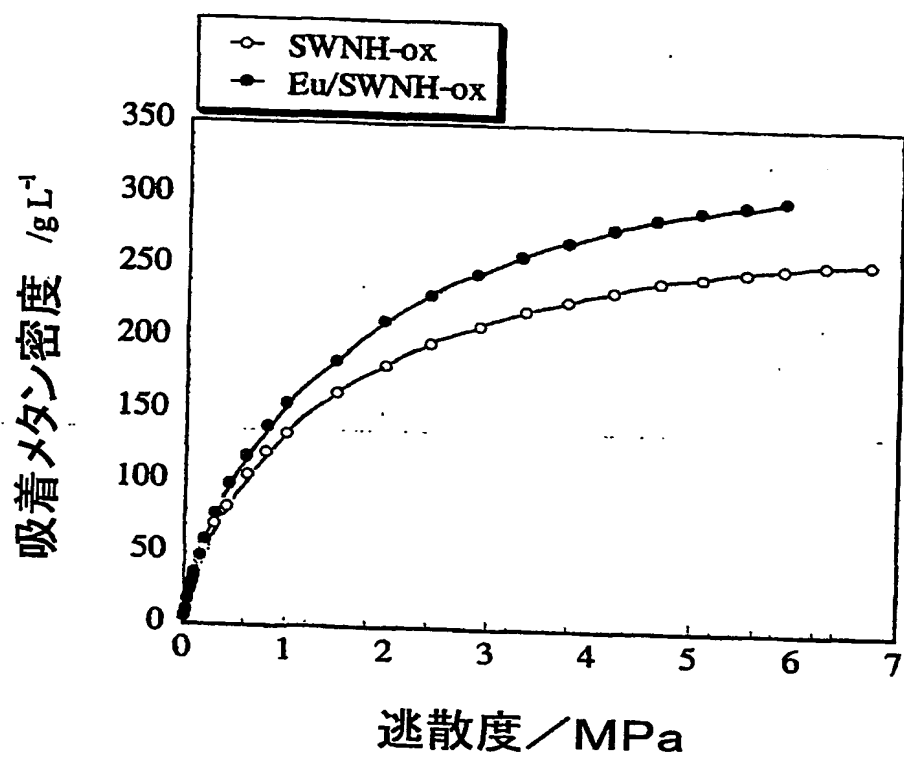


図 5

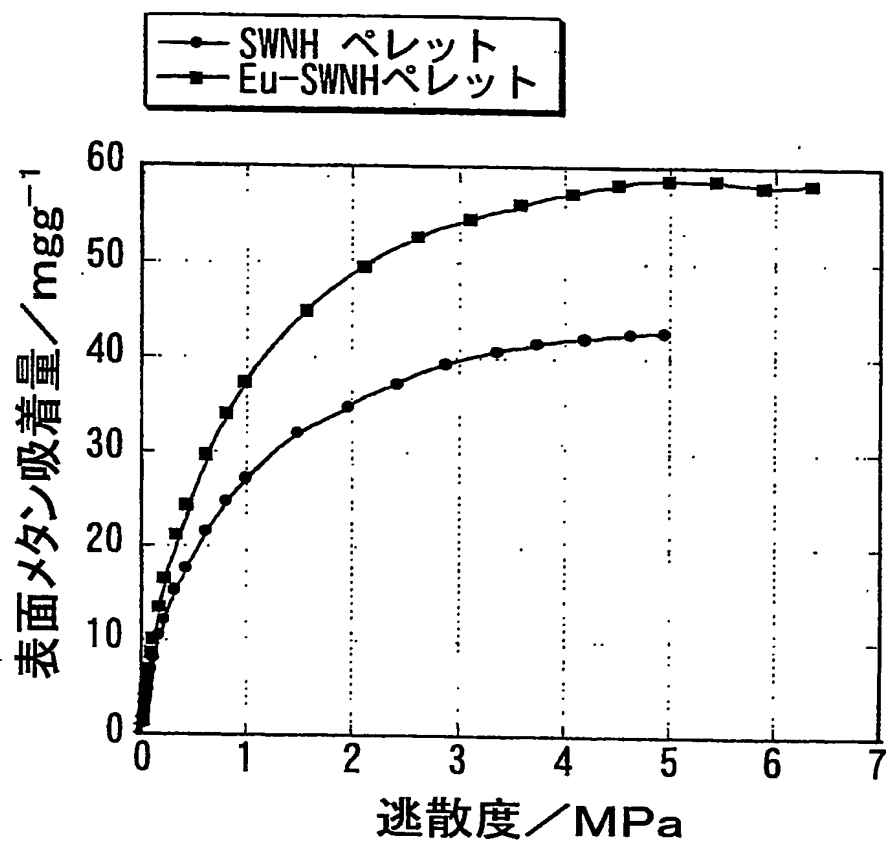
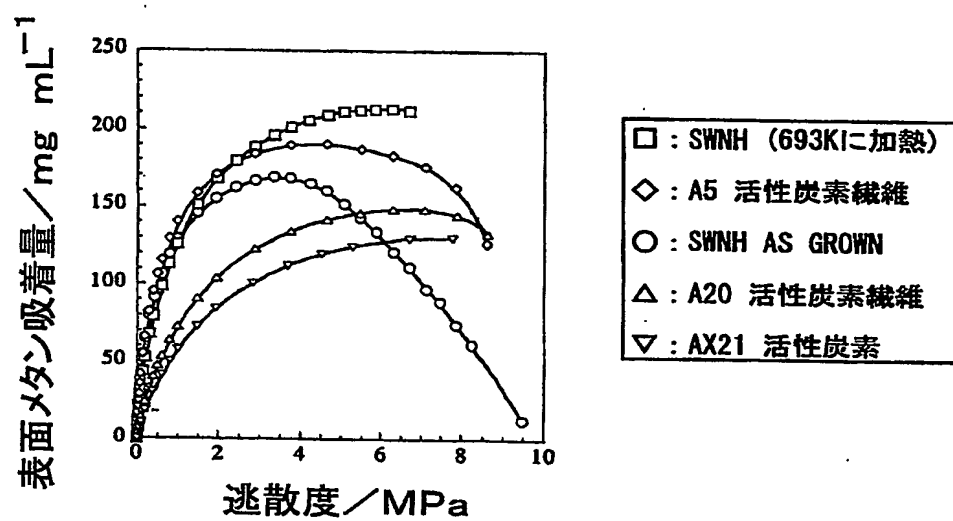


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/20, C01B31/02, B82B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/20, C01B31/00-31/02, B82B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-326032 A (Japan Science and Technology Corp., NEC Corp., Institute of Research and Innovation), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims & EP 1364704 A1	1-5
A	JP 2001-212453 A (ULVAC Japan Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; Par. Nos. [0010], [0013] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 July, 2004 (26.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp., Center Centre National de La Recherche Scientifiques, Sumio IIJIMA, Masako YUDASAKA, Fumio KOUMI, Kunimitsu TAKAHASHI, Mikiro KUMAGAI, Shunji BANDO, Kazutomo SUENAGA), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; Par. Nos. [0026], [0027] (Family: none)	1-5
P,A	JP 2003-292316 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0049], [0050], [0067] (Family: none)	1-5
P,A	JP 2004-16976 A (Japan Science and Technology Corp., NEC Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/20, C01B31/02, B82B1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/20, C01B31/00-31/02, B82B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-326032 A (科学技術振興事業団, 日本電気株式会社, 財団法人産業創造研究所) 2002. 11. 12, 特許請求の範囲 & EP 1364704 A1	1-5
A	JP 2001-212453 A (日本真空技術株式会社) 2001. 08. 07, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0013】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団, センター サントル ナショナル ド ラルシエルシュ シアンティフィック	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柴田 昌弘

4Q

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ス, 飯島澄男, 湯田坂雅子, 小海文夫, 高橋邦充, 熊谷幹郎, 坂東俊治, 末永和知) 2001. 03. 13, 特許請求の範囲, 【0026】, 【0027】 (ファミリーなし)	
PA	JP 2003-292316 A (大阪瓦斯株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲, 【0049】, 【0050】, 【0067】 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP 2004-16976 A (科学技術振興事業団, 日本電気株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.